

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07105938 A**(43) Date of publication of application: **21 . 04 . 95**

(51) Int. Cl

H01M 4/04
H01M 4/02
(21) Application number: **05253425**(22) Date of filing: **08 . 10 . 93**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**
(72) Inventor: **MIFUJI YASUHIKO**
MURAI SUKEYUKI
HASEGAWA MASAKI
ITO SHUJI
TOYOGUCHI YOSHINORI
**(54) MANUFACTURE OF NEGATIVE ELECTRODE
 FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE
 SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To enlarge the electric capacity of a battery and improve the cyclic characteristics by forming an electrode through the use of a black mix containing carbon and binder as it is, through single piece molding together with an electricity collector, or through coating or filling of the substance, subjecting the resultant to a plasma processing, and thereby accomplishing a negative electrode.

CONSTITUTION: The carbon material in use should preferably be of such a nature that the plane spacing of the 002 plane is 3.355-3.40 \AA ; according to the X-ray wide-angle diffraction method and that the size of

the crystallites in the C-axis direction ranges 200-1000 \AA . Power supply for plasma processing is selected among high frequency corona discharge, AC glow discharge, DC plasma jet, and high frequency non-electrode discharge, while the power should preferably range from 10 to 500W. Therein oxygen or a mixture gas having an oxygen partial pressure of 10% or more is used, and its stagnation time should favorably be 10-180min while the gas pressure range 0.1-2.0Torr. Mounting of black mix on the electricity collector is made with a usual method. Plasma processing completes the hydrophilic property of the carbon surface of the negative electrode, and the resultant battery as an incorporation thereof has a high energy density, is free from risk of shortcircuit due to dendrite, and excels in the cyclic lifetime characteristics.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-105938

(43) 公開日 平成7年(1995)4月21日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/04	A		
	4/02	D		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-253425

(22) 出願日 平成5年(1993)10月8日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 美藤 靖彦

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 村井 祐之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 長谷川 正樹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極の製造法

(57) 【要約】

【目的】 電気容量が大きく、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池用負極を提供する。

【構成】 炭素材料を用いる負極の製造法において、材料の段階で、または電極形成後にプラズマ処理を施す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着剤とプラズマ処理した炭素粉末を含む電極合剤を成形するか集電体に塗布または充填して電極を形成することを特徴とする非水電解質二次電池用負極の製造法。

【請求項2】 少なくとも結着剤と炭素粉末を含む電極合剤を成形するか集電体に塗布または充填して電極を形成する工程と、得られた電極の表面にプラズマ処理を行う工程を有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極の製造法。

【請求項3】 前記炭素粉末は、X線広角回折法による(002)面の面間隔が3.355~3.40オングストロームであり、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が200~1000オングストロームである請求項1または2に記載の非水電解質二次電池用負極の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解質二次電池用負極の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウムを負極とする非水電解質二次電池は、起電力が高く、従来のニッケル-カドミウム蓄電池や鉛蓄電池に比べ高エネルギー密度になると期待され、多くの研究がなされている。しかし、金属状のリチウムを負極に用いると、充電時にデンドライトが発生し、短絡を起こしやすく信頼性の低い電池となる。この問題を解決するために、LiとAlやPbとの合金負極を用いることが検討された。これら合金負極を用いると、充電によりLiは負極合金中に吸蔵され、デンドライトの発生がなく信頼性の高い電池となる。しかし、合金負極の放電電位は金属Liに比べ約0.5V貴であるため、電池の電圧も0.5V低下し、これにより電池のエネルギー密度も低下する。

【0003】 一方、黒鉛などの炭素材料とLiの層間化合物を負極活性物質とする研究も活発になされている。この化合物を用いる負極においても、充電時にはLiは炭素の層間に入りデンドライトは発生しない。放電電位は金属Liに比べ約0.1V貴であるため、電池電圧の低下も小さい。これにより、より好ましい負極と言える。通常、炭素質材料は、有機物を不活性雰囲気中でおよそ400~3000℃の加熱により分解し、炭素化、さらには黒鉛化を行うことにより得られる。炭素質材料の出発原料はほとんどの場合に有機物であり、炭素化工程である1500℃付近までの加熱により、ほとんど炭素原子のみが残り、3000℃近い高温までの加熱により黒鉛構造を発達させる。この有機物原料としては、液相ではピッチ、コールタール、あるいはコークスとピッチの混合物などが用いられ、固相では木質原料、フラン樹脂、セルロース、ポリアクリロニトリル、レーヨンを挙げることができる。また、気相では、メタン、プロパン

などの炭化水素ガスが用いられている。

【0004】 これまでに石油ピッチなどを出発原料とし、一般的には2000℃以上の高温で焼成し、発達したグラファイト構造を有する、いわゆる易黒鉛化炭素材料や、フラン樹脂を始めとする熱硬化性樹脂を出発原料として、2000℃以下の比較的低温で焼成し、乱層構造を有する、いわゆる難黒鉛化炭素材料を、リチウムを吸蔵、放出させる非水電解質二次電池用負極材料として用いる試みがなされている。また、天然黒鉛を負極活性物質として利用する検討も数多く行われている。天然黒鉛は、一般的に結晶構造が完全なグラファイト構造を有し、(002)面の層間距離は $d_{002}=3.35$ オングストローム、結晶子サイズは $L_c>1000$ オングストロームを示す。このような、天然黒鉛にリチウムを吸蔵、放出させる場合、他の炭素材料に比べて、より多くの電気容量を可逆的に充放電することができる。現在では、理論上、最高の吸蔵状態である C_6Li 、すなわち、電気容量は $372Ah/kg$ に非常に近い値、例えば、 $350Ah/kg$ に達することが知られている。

20 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、このような結晶性の高い炭素材料、たとえば天然黒鉛や人造黒鉛を負極活性物質とした場合にも大きい問題があった。一般に、炭素材料はその結晶性を高める方法として、高い温度において黒鉛化を進めることが行われる。高温で黒鉛化を行うほど炭素表面の親水性は低下し、いわゆる表面の濡れ性が低下する。このために、負極として結晶性の高い炭素材料を用いる場合、電解液と炭素材料の濡れ性が不十分な状態となり、電解液に十分に接触しない炭素粒子が多く存在することとなる。その結果、電池内部で所定の電極面積を確保できなくなり、たとえば、定電流充放電を行う場合には、実質的に電流密度が高いものとなる。また、通常、炭素材料を用いた負極板の製造工程としては、活性物質である炭素粉末に水と増粘剤を加え、さらに結着剤を加えたペースト状の電極合剤を作製し、これを金属たとえばニッケルの箔上に印刷した後、乾燥を行う。したがって、疎水性の高い炭素粉末を用いる場合には、加える水の中で充分に分散することが難しい。この対策としては、界面活性剤の添加が行われることが多い。しかし、加えた界面活性剤は、電池内部で、保存中に電解液の分解やリチウムイオンとの副反応などを起こしやすく、望ましくない。

【0006】 このような理由から、疎水性の高い炭素粉末を用いる場合、合剤ペースト中の炭素材料の分散が不十分な状態となり、一部の炭素粉末はそれら同志が凝集したままで負極板が製造されることとなる。したがって、充放電時には分極の増加が起こり、この問題は特に充電時に深刻なものとなり、最悪の場合には炭素負極表面に金属リチウムの析出が生ずる。この金属リチウムの析出は充放電効率を低下させ、デンドライト発生による

正極との内部短絡を引き起こす。その結果、充放電サイクル特性は劣ったものとなる。本発明は、上記のような課題を解決し、炭素材料のもつ特徴を生かして、電気容量が大きく、充放電サイクル特性が良好な非水電解質二次電池用負極を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、炭素材料を用いる電極を製造するに際して、材料の段階でまたは電極形成後にプラズマ処理を施すことを特徴とする。すなわち、本発明は、少なくとも炭素材料と結着剤を含む電極合剤をそのまましくは集電体と一体に成形するか、ペースト状にして集電体に塗布または充填することにより炭素電極を製造する方法において、前記炭素粉末材料または電極形成後の電極表面にプラズマ処理をするものである。

【0008】ここで、前記炭素材料は、X線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が3.355~3.40オングストロームであり、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が200~1000オングストロームであるものが好ましい。また、プラズマ処理の好ましい条件は以下のとおりである。

(1) 電源は高周波コロナ放電、交流グロー放電、直流プラズマジェット、高周波無極放電から選ばれる一種。電力は10ワットから500ワット。

(2) ガスの成分は、酸素ガスが主体であることが望ましく、この他に窒素、ヘリウム、アルゴンとの混合ガスであってもよい。その場合の混合比は、酸素分圧が10%以上であるのがよい。

(3) ガスの滞留時間は10分から180分。

(4) ガス圧力は、0.1 Torr から2.0 Torr

r。これらの条件から外れると、無処理に比べて、処理の効果がなく、容量増加がないか、過度の表面酸化により、容量が低下するかのいずれかの結果となる。

【0009】

【作用】本発明によると、プラズマ処理による表面改質により、主に、炭素表面の親水性が改善される。本発明により得られる電極中の炭素材料は、従来の炭素負極と同様に、充電により負極中にリチウムが吸蔵され、放電すると吸蔵されたリチウムが電解質中にイオンとして放出される。したがって、充電によりリチウムが金属状で析出することはなく、デンドライトによる電池の内部短絡は起こらない。放電電位は金属Liに較べ約0.1V貴であるので、電池電圧の低下も小さい。

【0010】しかも、炭素表面はプラズマ処理により親水性の高い状態となり、高結晶化炭素材料の持つ高い充

放電容量をより増加させ、電解液などとの接触が良好となることから、充放電による容量低下も小さい。さらに、このような炭素粉末へのプラズマ処理は、工業的には負極板に行うことによって、一層その生産性を低下させることなく上記の効果を得ることができる。本発明により、従来の炭素材や黒鉛を用いるものに比べて充放電の電気容量が増大し、しかも電池の充放電サイクル特性が向上する。

【0011】

10 【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【実施例1】炭素材料には、X線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が3.36オングストロームでc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が600オングストロームのものを用いる。この炭素材料粉末にプラズマ処理を行う。すなわち、反応器内に炭素粉末を入れ、真空(0.01 Torr)にし、酸素ガスを導入し、高周波無極放電によりプラズマを発生させる。電力は100ワットである。導入ガスは酸素ガス単独とし、反応器内でのガスの滞留時間は20分である。ガス圧力は0.2 Torrとする。

【0012】この炭素質材料の電極としての特性を検討するため、図1に示す試験セルを作製する。図1において、1は炭素電極であり、上記の炭素粉末10gに対して結着剤のポリエチレン粉末1gを混合した合剤0.1gを直径17.5mmの円板に加圧成型したものである。この炭素電極1をケース2の中央に配置し、その上に微孔性ポリプロピレンからなるセパレータ3をのせ、電解液を注液する。次いで、内側に直径17.5mmの円板状金属Li4を張り付け、外周部にポリプロピレン製ガスケット5を付けた封口板6を組み合わせて封口し、試験セルとする。なお、電解液には、1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解したエチレンカーボネートとジメトキシエタンの体積比1:1の混合溶液を用いる。

【0013】上記のセルをセル1とし、プラズマ処理しない炭素粉末を用いた電極を有するセルをセル2とする。これらのセルについて、2mAの定電流で、炭素電極がLi対極に対して0Vになるまでカソード分極(炭素電極を負極として見る場合には充電に相当)し、次に炭素電極が1.0Vになるまでアノード分極(放電に相当)する。このカソード分極、アノード分極を繰り返して行ない、電極特性を評価する。セル1、セル2の1サイクル目の充電容量と放電容量、さらに100サイクル目の放電容量と容量維持率を表1に示す。

【0014】

【表1】

	セル 1	セル 2
1 サイクル目充電容量 (mAh/g)	400	360
1 サイクル目放電容量 (mAh/g)	370	330
100 サイクル目放電容量 (mAh/g)	330	180
100 サイクル目容量維持率 (%)	90	55

【0015】1サイクル目の充放電容量はセル2に比べてセル1が大きい。セル2は、100サイクルで非常に大きな容量低下を示しているが、セル1は容量維持率が90%以上である。このように炭素表面にプラズマ処理を行うことにより、充放電容量を増加させ、充放電サイクル特性を改良する効果がある。なお、本実施例ではプラズマ処理に用いたガスは酸素ガスであるが、この他に水素、窒素、ヘリウム、アルゴンについても同様の効果が得られる。

【0016】【実施例2】X線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が3.355~3.45オングストロームでc軸方向の結晶子の大きさ(L_c)が100~1000オングストロームの炭素粉末にプラズマ

処理を行う。すなわち、電源には直流プラズマジェットを用い、電力は200ワットとする。また、導入ガスは酸素ガスとアルゴンガスとの混合ガスを用い、その酸素分圧は70%とする。

【0017】こうして得られた炭素質材料の電極としての特性を検討するため、実施例1と全く同様にして図1に示す構造の試験セルを作製し、実施例1と同じ条件で充放電をする。本実施例及びプラズマ処理しない炭素粉末を用いた比較例について、1サイクル目の放電容量と100サイクル目の容量維持率を表2に示す。

【0018】

【表2】

	プラズマ処理 (実施例)		未処理 (比較例)	
	1サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100 サイクル目 容量維持率 (%)	1サイクル目 放電容量 (mAh/g)	100 サイクル目 容量維持率 (%)
$d_{002}=3.355$ $Lc=1500$	320	90	270	60
$d_{002}=3.355$ $Lc=1000$	370	92	320	85
$d_{002}=3.37$ $Lc=800$	370	91	330	55
$d_{002}=3.40$ $Lc=200$	370	92	330	55
$d_{002}=3.45$ $Lc=100$	310	90	260	57

【0019】なお、100サイクル目のカソード分極が終了した後、試験セルを分解したが、いずれも金属Liの析出は認められなかった。初期放電容量は d_{002} が3.355~3.40オングストローム、c軸方向の結晶子の大きさ Lc が200~1000オングストロームの範囲で高い値を示す。 d_{002} が3.45オングストローム、 Lc が100オングストロームでは、初期放電容量が小さい。これは炭素の結晶性が不十分なため、この部分の充放電容量が小さいものとなったと考えられる。また、 Lc が1500オングストロームの場合には、初期容量が低下している。これは、結晶性がかなり高いものであり、天然黒鉛へのリチウムの侵入が逆に妨げられたと考えられる。

【0020】充放電サイクル試験の結果、比較例では100サイクル目の容量維持率が60%程度であるのに対して、本実施例のセルは、100サイクル目の容量維持率は90%以上を示している。このようにX線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が3.355~3.40オングストロームでc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が200~1000オングストロームの条件を満たす炭素質材料にプラズマ処理をしたものを用いることにより、初期容量が大きく、サイクル特性を高める効果がある。

【0021】【実施例3】本実施例では、炭素電極作製後にプラズマ処理を施す例について説明する。まず、用いた負極材料の結晶構造は、X線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が3.36オングストローム

でc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が600オングストロームである。この炭素質材料の粉末と結着剤のポリテトラ弗化エチレン樹脂粉末を重量比100:5の割合で混合し、さらに水を加えてペースト状としたものを銅の芯材に塗布後、100℃で乾燥する。こうして作製した負極板の表面にプラズマ処理を行う。すなわち、反応器内に負極板を入れ、真空(0.01 Torr)にし、酸素ガスを導入し、高周波無極放電によりプラズマを発生させる。電源の電力は100ワットである。導入ガスは酸素ガス単独とし、反応器内でのガスの滞留時間は20分、ガス圧力は0.2 Torrとする。

【0022】上記のようにして得た炭素電極の特性を検討するため、図2に示すような構造の円筒形電池を組み立てる。正極活物質としては $LiMn_2O_4$ を用い、導電剤のアセチレンブラックと結着剤のポリ弗化エチレン樹脂を重量比100:5:5の割合で混合し、水を加えてペースト状としたものをチタンの芯材に塗布後、乾燥し正極とする。 $LiMn_2O_4$ の重量は5gである。セパレータには微孔性ポリプロピレンを用いる。電極体はスポット溶接にて取り付けた芯材と同材質の正極リード14を有する正極板11と、負極リード15を有する負極板12との間に両極板より幅の広い帯状のセパレータ13を介在して全体を渦巻状に巻回して構成する。さらに、上記電極体の上下それぞれにポリプロピレン製の絶縁板16、17を配して電槽18に挿入し、電槽18の上部に段部を形成させた後、非水電解液として、1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解したエチレンカーボネートと

ジメトキシエタンの体積比1:1の混合溶液を注入し、正極端子20を設けたポリプロピレン製封口板19で密閉して電池とする。

【0023】また、プラズマ処理を行わない負極板を用いて同様に構成した円筒形電池を比較例とする。これらの電池について、充放電電流0.5mA/cm²、電圧*

*範囲4. 3Vから3.0Vの間で定電流充放電することにより、充放電試験をする。表3に、1サイクル目および100サイクル目の放電容量と容量維持率を示す。

【0024】

【表3】

	実施例の電池	比較例の電池
1サイクル目放電容量 (mAh)	520	460
100サイクル目 放電容量 (mAh)	478	276
100サイクル目 容量維持率 (%)	92	60

【0025】比較例の電池は、サイクルにともない非常に大きな容量低下を示す。一方、本実施例の電池は容量維持率が高く、90%以上である。このように炭素負極板の表面にプラズマ処理を行うことにより、初期容量を大きくし、サイクルにともなう容量低下を抑制する効果がある。なお、実施例では正極として、LiMn₂O₄について説明したが、本発明による負極は、LiCoO₂、LiNiO₂、LiFeO₂、 γ 型LiV₂O₅など 30

【0026】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、高エネルギー密度で、デンドライトによる短絡のない、サイクル寿命に優れた非水電解質二次電池を与える負極を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

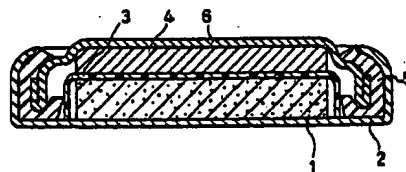
【図1】本発明の実施例に用いた試験セルの縦断面図である。 40

【図2】本発明の実施例に用いた円筒形電池の縦断面図である。

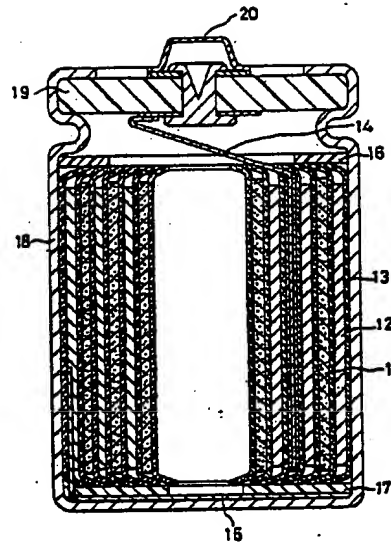
【符号の説明】

- 1 実施例の電極
- 2 ケース
- 3 セパレータ
- 4 金属Li
- 5 ガスケット
- 6 封口板
- 11 正極
- 12 負極
- 13 セパレータ
- 14 正極リード板
- 15 負極リード板
- 16 上部絶縁板
- 17 下部絶縁板
- 18 電槽
- 19 封口板
- 20 正極端子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 修二
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 豊口 ▲吉▼徳
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内